

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Академии
ГПС МЧС России по учебной работе
кандидат военных наук, доцент

М.В. Бедило

2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Академия Государственной противопожарной службы МЧС России»
на диссертационную работу Шушпанова Александра Николаевича
«Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.26.03 – Пожарная и промышленная безопасность
(химическая технология) (технические науки)

Диссертационная работа Шушпанова Александра Николаевича
«Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов»
выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном
учреждении высшего образования «Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева».

1. Актуальность темы диссертационной работы

В последнее время темы, связанные с фоторезистами, в особенности
нафтохинондиазидными, получают пристальное научное внимание в свете не
только их основной сферы применения, но и как вещества двойного
назначения. Распоряжение Правительства Российской Федерации

от 31 октября 2015 г. № 2217-р отмечает синтез и исследование свойств фоторезистивных материалов, как наукоемкую и приоритетную задачу.

Представленные в работе соединения представляют большой интерес с точки зрения современных производств, в частности, микроэлектроники и фотолитографии. Кроме того, вещества энергетически активны исходя из хинондиазидной структуры, а кроме того, имеют в структуре эксплозифорные диазидные и азидные группы. Совокупность параметров указывает на повышенную пожаровзрывоопасность, свойства таких веществ должны быть тщательно изучены. Таким образом, определение термической и механической устойчивости, параметров, обуславливающих данные виды устойчивости, показателей пожаровзрывоопасности данных соединений и т.п. представляет научное и практическое значение для производств на всех этапах обращения данных веществ – от полупродуктов, до конечных потребительских форм.

Цель диссертационной работы заключалась в определении термической стабильности, кинетических параметров начальной стадии термического разложения, физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств ряда новых нафтохинондиазидных фоторезистов.

Для достижения цели в работе последовательно решены следующие задачи:

- исследование поведения соединений при их нагревании с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии;
- исследование кинетических параметров и механизма разложения веществ;
- определение величин экзотермических эффектов разложения веществ;
- определение пожаровзрывоопасных свойств и показателей веществ с использованием стандартных экспериментальных и расчетных методов;
- расчет энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых соединений;

- термодинамический расчет параметров горения исследуемых соединений;
- расчет параметров теплового взрыва исследуемых соединений в адиабатических и реальных условиях;
- исследование чувствительности веществ к удару.

2. Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и выводов, списка литературы (110 наименований) и приложения. Общий объем работы изложен на 178 страницах, включая 31 таблицу, 50 рисунков и 12 приложений на 50 страницах.

3. Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы

Научная новизна

Проведение термического анализа пяти соединений в окислительной и в инертной атмосферах позволило впервые установить для них значения температуры экзотермического разложения.

Для пяти соединений впервые определены кинетические параметры начальной стадии термического разложения и высказано предположение о механизме данного разложения.

На основе экспериментальных данных впервые были рассчитаны величины экзотермических эффектов начальной стадии термолиза для 5-ти образцов.

Применение методик ГОСТ 12.1.044-89 и иных исследовательских методов позволило впервые определить ряд показателей пожаровзрывоопасности 5-ти веществ в состоянии аэрогеля и аэрозоля.

Доказано, что для расчета температуры вспышки 3 веществ применимы закономерности классической теории теплового взрыва.

С использованием метода критических давлений и методики ГОСТ 4545–88 показано, что три рассматриваемые вещества чувствительны к механическим воздействиям.

Для пяти веществ впервые расчетными методами получены значения энтальпий образования и теплот сгорания.

Практическая значимость

Результаты исследований по термическому разложению и пожаровзрывоопасности, полученные в ходе работы, переданы производителю веществ – ФГУП «ГНЦ «НИОПИК». Результаты могут быть использованы в создании технологических регламентов производства изученных соединений в части, касающейся безопасных режимов работы оборудования, безопасной эксплуатации производств, установления и уточнения категорий промышленных зданий по пожаровзрывоопасности, категорий взрывоопасности технологических блоков. Производитель подтвердил значимость результатов актом внедрения.

Среди наиболее важных результатов диссертационной работы можно выделить следующие:

- определение параметров пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэровзвесей для 3-х промышленных фоторезистов и 2-х полупродуктов с применением стандартных методик исследования;
- получение энтальпии образования в газовой и твердой фазах для 5-ти веществ расчетными методами, расчет их теплот сгорания;
- определение температуры интенсивного термического разложения 5-ти соединений методом дифференциального термического анализа;
- определение кинетических параметров начальной стадии термического разложения 5-ти соединений, заключение о термической нестабильности всех веществ;
- определение механизма первичной стадии термического распада 5-ти соединений;

- заключение о чувствительности к удару 3-х соединений;
- проведение термодинамического расчета параметров горения 5-ти соединений;
- проведение расчета параметров теплового взрыва в различных условиях для 3-х соединений с упором на экспериментальные данные;
- получение значимых для реального производства результатов.

4. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводы и рекомендации, содержащиеся в диссертационной работе

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 работы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 1 работа в журнале, входящем в международную базу данных Scopus и 6 работ, индексируемых в РИНЦ.

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на 4 международных конференциях.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивались четкой постановкой исследовательских задач, тщательным планированием экспериментов, использованием адекватных целям и задачам исследования надежных методов и методик, а также применением современных измерительных приборов высокой точности и современных методов обработки полученных данных. Для проверки большинства из выдвинутых положений использовалось не менее двух методик.

5. Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Содержание автореферата полностью соответствует основным выводам и положения диссертационной работы.

6. Замечания по диссертации

При подробном ознакомлении с авторефератом и диссертацией возникли следующие вопросы и замечания:

1. На наш взгляд, в диссертационной работе нет четкого обоснования выбранных условий проведения термогравиметрического анализа исследуемых соединений (скорость нагрева, масса навески, атмосфера и т.д.).

2. Механизм первичной стадии термического разложения исследуемых соединений представлен в виде предположения несмотря на то, что в дальнейшем в работе проведено обоснование с учетом результатов ИК-спектроскопии.

3. В автореферате приведены результаты исследований методами термогравиметрического анализа только промежуточных продуктов и указано, что характер кривых очень схож. Тем не менее, в работе прослеживаются заметные отличия и, на наш взгляд, более важным является обсуждение поведения конечных продуктов.

4. В результатах термического анализа на графиках не указаны оси для ДТГ и ДТА кривых на всех рисунках. Также отсутствуют сводные табличные данные результатов. Некоторые рисунки, например, 2.7, 3.4, являются скриншотами с отсутствием подписей осей и неразборчивым текстом.

5. Процесс отрыва для красителя N2 желательно было бы подтвердить не только по масс-процентному выходу, а еще и ИК-спектроскопией с использованием газовой кюветы (TGA-FTIR).

6. В работе имеются некоторые неточности оформительского и редакционного характера:

- на подписях к рисункам 3.8 – 3.15 (осциллограммы давления удара, полученные по тензометрической методике), не указаны массы (или толщины) спрессованных таблеток, по которым производился удар грузом.

- на стр. 79 некорректно сформулировано предложение: «Если вещество самовоспламеняется, его регистрируют и следующий опыт проводился при

меньшей температуре». Явно, что автор говорит о температуре, а получилось, что регистрируют вещество.

- в таблице 3.8. не указано при какой скорости нагрева определялись температуры начала интенсивного разложения по TG-DTA кривым.

- в описании методов исследования, в частности в главе 3.1.1 описывается прибор ОТМ (ГОСТ 12.1.044-89 п. 4.3), а далее указывается, что эксперименты на нем не проводились.

Указанные замечания не уменьшают качества и значимости полученных автором результатов и носят рекомендательный характер для последующей работы соискателя.

7. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Диссертационная работа Шушпанова Александра Николаевича «Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов» по тематике, актуальности, методам исследования, объему и достоверности полученных экспериментальных данных, предложенным новым научным положениям и практической значимости вполне соответствует паспорту специальности 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность (химическая технология, технические науки)», пункт 5: «Разработка научных основ, моделей и методов исследования процессов горения, пожаро- и взрывоопасных свойств веществ, материалов, производственного оборудования, конструкций, зданий и сооружений».

Работа соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор работы, Шушпанов Александр Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по научной специальности 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность (химическая технология, технические науки)».

Отзыв на диссертационную работу Шушпанова Александра Николаевича обсужден и одобрен на заседании кафедры пожарной безопасности в строительстве учебно-научного комплекса пожарной безопасности объектов защиты ФГБОУ Академия государственной противопожарной службы МЧС России (протокол заседания кафедры № 7 от 20 мая 2021 года).

Профессор кафедры пожарной безопасности
в строительстве учебно-научного комплекса
пожарной безопасности объектов защиты
д.т.н., профессор



А.Б. Сивенков

Преподаватель кафедры пожарной безопасности
в строительстве учебно-научного комплекса
пожарной безопасности объектов защиты
к.т.н.



А.А. Кобелев

**Подписи Сивенкова А.Б. и Кобелева А.А.
заверяю:**

Ученый секретарь Академии ГПС МЧС России
К.т.н.



А.А. Колбасин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Академия Государственной противопожарной службы МЧС России», адрес: 129336, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, д. 4.
телефон: 8 (495) 617-27-27
e-mail: info@academygps.ru
сайт: <https://academygps.ru>